

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-138230
(43)Date of publication of application : 31.05.1989

(51)Int.Cl. C08G 81/00
C08G 81/00
// A61K 6/08
A61K 6/10

(21)Application number : 62-303017 (71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD
(22)Date of filing : 30.11.1987 (72)Inventor : HATTORI NORIKAZU
URABE SUNAO
KUSUMOTO KOJI

(30)Priority

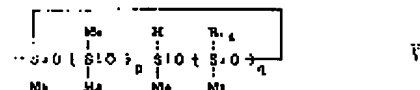
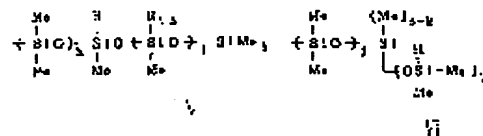
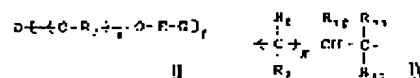
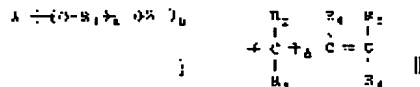
Priority number : 61290598 Priority date : 08.12.1986 Priority country : JP
62196377 07.08.1987 JP

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. having excellent curing characteristics, giving a cured product having excellent hydrophilic property and dimensional reproducibility and being useful for a dental molding material, by compounding two specified polyethers and a catalyst.

CONSTITUTION: The title compsn. is obtd. by compounding a linear or branched polyether (i) having alkenyl end groups of formula I (wherein A is a di-W hexavalent 1W10C satd. hydrocarbon group; R1 is a linear or branched 1W6C alkylene; a is 1W300; B is formula II; R2W6 are each H, 1W10C alkyl; d is 1W10), a linear or branched polyether (ii) having Si-H groups the amt. of which is 0.5W10 mol times as much as alkenyl groups in the obtd. compsn. having polyorganosiloxane residues of formula III (wherein D is A; R7 is R1; E is formula IV; R8W12 are each R2; g is d; e is 1W30; f is 2W6; G is formula VVVI; h and i are each 1W8; R13 is H, CH3; M is CH3; j is 0W8; k is 1W3 and j+k=1W9; p and q are each 0W4 and p+q=1W4; R1 is R13) having one or more Si-H groups on its terminals and having 2 or more Si-H groups in its molecule and a catalyst (iii) selected from platinum (complex) and hexachloroplatinic acid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平1-138230

⑤Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)5月31日
 C 08 G 81/00 1 0 1
 // A 61 K 6/08 NUT 8016-4J
 6/10 G-6742-4C 6742-4C 審査請求 未請求 発明の数 1 (全21頁)

⑭発明の名称 硬化性組成物

⑰特 願 昭62-303017

⑱出 願 昭62(1987)11月30日

優先権主張 ⑲昭61(1986)12月8日⑳日本(JP)㉑特願 昭61-290598

⑳昭62(1987)8月7日㉒日本(JP)㉓特願 昭62-196377

⑳発 明 者 服 部 憲 和 神奈川県藤沢市湘南台7-15-3 ドミール21-208

㉑発 明 者 浦 部 素 直 神奈川県横浜市戸塚区深谷町1252-13 ドリームハイツ1-712

㉒発 明 者 楠 本 紘 士 神奈川県鎌倉市梶原2-8-6

㉓出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

(A) アルケニル基を末端に有する直鎖または分岐状のポリエーテル

(B) Si-H基を1個以上有するポリオルガノシロキサン残基を末端に有し、かつSi-H基を分子中に2個以上有する直鎖または分岐状のポリエーテル

及び

(C) 白金、塩化白金酸及び白金錯体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の触媒

よりなる組成物であって、上記(B)のポリエーテル中のSi-H基の量が該組成物中のアルケニル基の総量に対して0.5～10モル倍となる割合であり、かつ(C)の白金触媒中の白金原子が(A)のポリエーテルと(B)のポリエーテルとの合計量に対して0.1 ppm～5重量部となる割合である硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な硬化性組成物に関する。詳しくは、優れた硬化特性を有し、かつその硬化体が良好な親水性を持つと共に寸法再現性に優れ、特に歯科用印象材として有用な硬化性組成物である。

(従来の技術及び問題点)

常温で硬化してゴム性を有する硬化体を与える硬化性組成物は、歯科用印象材を始めシーリング材等の用途に広く使用されている。これらの用途のうち、特に歯科用印象材としての用途においては、精密な印象をとるために歯及び歯ぐき表面との親和性を増す目的でその硬化体が良好な親水性を有することが要求される。また、かかる用途において、硬化性組成物は短時間で深部まで均一に硬化する硬化特性(以下、深部硬化特性という)に優れ、しかもその硬化体は脱型時の塑性変形のない良好な寸法再現性が要求される。

従来、親水性を有し、優れた深部硬化特性を有する硬化性組成物として、アルケニル基を含有するポリエーテル、Si-H 基を有するポリオルガノハイドロジエンシロキサン及び白金系の触媒よりなる組成物が提案されている。かかる組成物は、優れた深部硬化特性及び親水性を有するものの、上記のポリエーテルとポリオルガノハイドロジエンシロキサンの相溶性が悪く、完全な硬化体を得られ難いという問題を有する。そのため、前記の硬化性組成物を歯科用印象材として使用した場合、硬化体の脱型時に塑性変形が起こり、正確な印象をとることができないという問題を有する。また、前記ポリエーテルとポリオルガノハイドロジエンシロキサンの相溶性を改良するために該ポリオルガノハイドロジエンシロキサンをポリエーテルで変性して使用することも提案されている。しかしながらかかる組成物においては変性に使用したポリエーテルの残基が得られる硬化体中で可塑剤

ロキサン残基を末端に有し、かつ Si-H 基を分子中に 2 個以上有する直鎖または分岐状のポリエーテル（以下 Si-H 基含有ポリエーテルともいう）

及び

(C) 白金、塩化白金酸及び白金錯体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の触媒

よりなる組成物であって、上記 (A) のポリエーテル中の Si-H 基の量が該組成物中のアルケニル基の総量に対して 0.5 ～ 1.0 モル倍となる割合であり、かつ (C) の白金系触媒中の白金原子が (A) のポリエーテルと (B) のポリエーテルとの合計量に対して 0.1 ppm ～ 5 重量部となる割合である硬化性組成物である。

なお、本発明において、直鎖または分岐状のポリエーテルの末端とは、2 個以上の -OR- 結合（ただし、R は炭素数 1 以上のアルキレン基を示す）よりなるポリエーテル鎖の末端をいう。

本発明において、(A) のアルケニル基含有ポリエーテルは、アルケニル基を末端に有する直鎖また

として作用するため、その表面が粘着性を帯びたり、塑性変形を起こすおそれがあり、更に改良が望まれていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は、優れた深部硬化性を有し、かつその硬化体が親水性を有すると共に良好な寸法再現性を有する硬化性組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、アルケニル基を末端に有する直鎖または分岐状のポリエーテル、Si-H 基を 1 個以上有するポリオルガノシロキサン残基を末端に有し、かつ Si-H 基を分子中に 2 個以上有する直鎖または分岐状のポリエーテル及び触媒として白金を主体とする触媒を特定の割合で配合することにより、前記の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、

(A) アルケニル基を末端に有する直鎖または分岐状のポリエーテル（以下、アルケニル基含有ポリエーテルともいう）

(B) Si-H 基を 1 個以上有するポリオルガノシ

ロキサン残基を末端に有し、かつ Si-H 基を分子中に 2 個以上有する直鎖または分岐状のポリエーテル（以下 Si-H 基含有ポリエーテルともいう）

は分岐状のポリエーテルであれば特に制限されない。

かかるアルケニル基含有ポリエーテルは、下記一般式

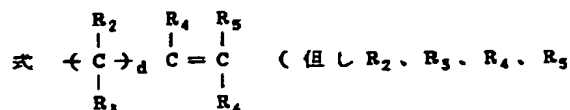


で一般に示される。上記 (I) 式中、A は 2 ～ 6 価の炭素原子数 1 ～ 10 の飽和炭化水素基である。上記 A の価数は飽和炭化水素の置換基を指すので、上記飽和炭化水素基は最低 2 個及び最高 6 個の置換基を選びうる。該置換数が 6 を超えると目的物の硬化性組成物を硬化させたときゴム弾性を付与出来ないのが好ましくない。最も好ましくは該置換基の数即ち A の価数は 2 又は 3 であり、該飽和炭化水素基の炭素原子数は 2 ～ 4 である。該飽和炭化水素基のどの炭素原子に置換基が存在してもよいが炭素原子数が 2 以上のときは 1 つの炭素原子に 2 つ以上の置換基が存在しない方が安定性の面から好ましい。

また上記一般式 (I) 中、R₁ は直鎖状又は分岐状

の炭素原子数1~6好ましくは2~4のアルキレン基であり、該アルキレン基は一般式(I)中のaが2以上のとき異種のアルキレン基であってもよい。またaは1~300の整数で、bは2~6の整数である。従ってaが2以上のときは-O-R₁-を単位とする平均重合度が示されていて、aが2以上のときは該単位のランダム重合形態及びブロック重合形態をもとりうる。

また上記一般式(I)中Bは、

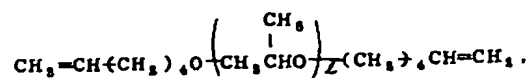
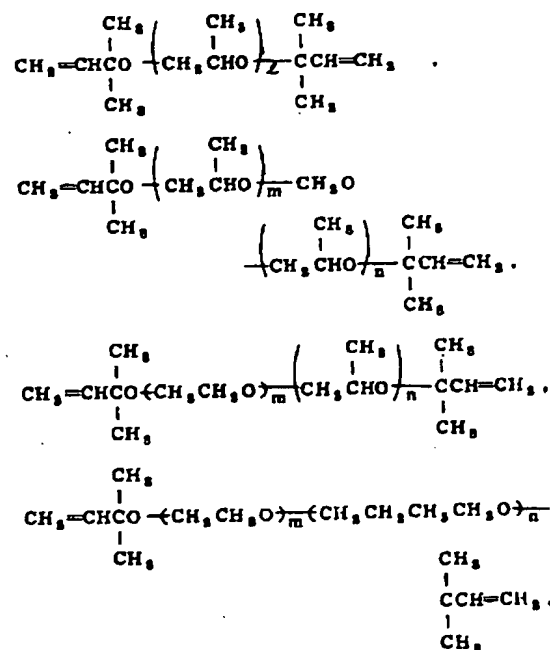
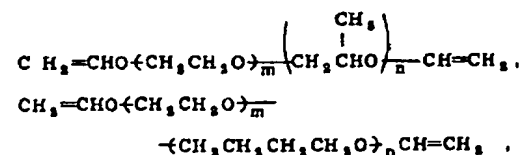
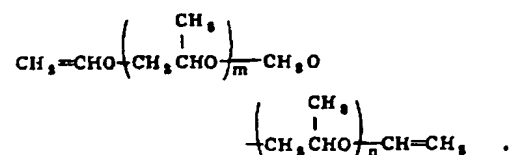
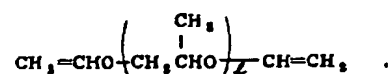
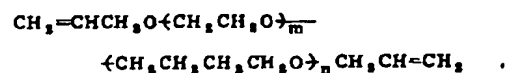
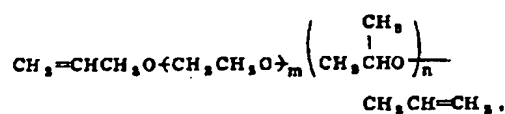
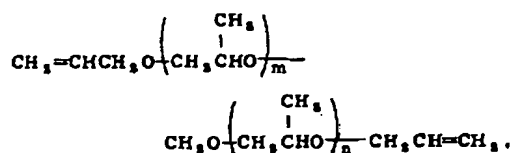
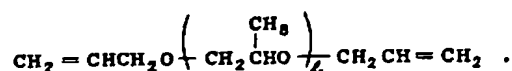


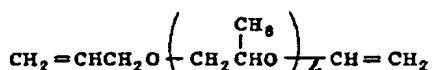
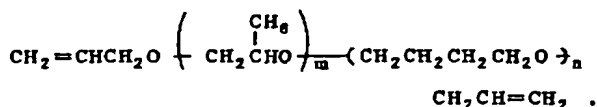
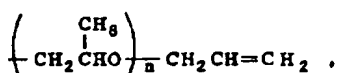
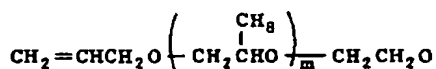
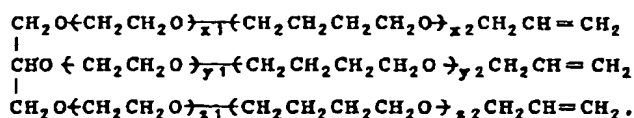
及びR₆は同種又は異種の水素原子又は炭素原子数1~10のアルキル基であり、dは1~10の整数である)で示される同種又は異種の不飽和基である。上記R₂~R₆がアルキル基であるときは特に炭素原子数1~4のアルキル基即ちメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が好適に使用される。

上記説明で明らかのように前記一般式(I)で示さ

れるポリエーテルは末端に少くとも2個以上のアルケニル基を有する不飽和ポリエーテルである。このアルケニル基が末端に2個以上存在することは後述する一般式(II)で示されるSI-H基含有ポリエーテルとの架橋反応により硬化させるために重要な要件となる。そして本発明の硬化性組成物を、例えば歯科用印象材として使用するとき、生体刺激性及び揮発性の問題を避けるために、該アルケニル基含有ポリエーテルの分子量は200以上とすることが好ましく、また、液体として取扱うためには該アルケニル基含有ポリエーテルの分子量は20,000以下とすることが好ましい。

本発明に使用するアルケニル基含有ポリエーテルの代表的なものを更に具体的に示せば、





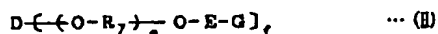
(ただし、 l は3～250で、 m 、 n 、 x 、 y 及び z は1以上で x^1 、 y^1 、 z^1 、 x^2 、 y^2 及び z^2 は0以上の整数で、 $m+n$ と $x+y+z$ は3～250で、 x^1+x^2 、 y^1+y^2 、 z^1+z^2 は1以上で、 $x^1+x^2+y^1+y^2+z^1+z^2$ は250以下である。)

等が挙げられる。

末端水酸基に、アルケニル基を有し、かつ該水酸基と反応しうる活性基例えばハロゲン基等を有する化合物を公知の条件下で反応させる方法がある。例えば、ポリエーテルの末端水酸基を金属ナトリウムを用いてアルコール化し、次いで塩化アリルを加えて脱塩化ナトリウム反応によりエーテル結合を形成する方法が挙げられる。

本発明において、Si-H基含有ポリエーテルは、Si-H基を1個以上有するポリオルガノシロキサン残基を末端に有し、かつSi-H基を分子中に2個以上有する直鎖または分岐状のポリエーテルであれば特に制限されない。

一般に、かかるSi-H基含有ポリエーテルは、下記一般式

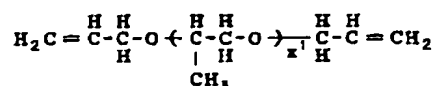


で示されるシロキサン置換ポリエーテルである。

上記一般式(II)中、Dは前記一般式(I)のAと同様に2～6個好ましくは2～3の炭素原子数1～10好ましくは2～4の飽和炭化水素基である。

なお、以上のアルケニル基含有ポリエーテルは、末端を2つ及び3つ有するポリエーテル鎖にアルケニル基を結合したものを示したが、本発明においてはこれらのものに限定されるものではなく、末端を4つ～6つ有するポリエーテル鎖にアルケニル基を結合したのも同様に使用可能である。また、アルケニル基含有ポリエーテルは、1種または2種以上を組み合わせて使用することも可能である。

しかしながら工業的な製法の容易さや取扱い易さの面を考えれば、上記アルケニル基含有ポリエーテルのうち、特に一般式



(但し、 x^1 は5～200の整数である)

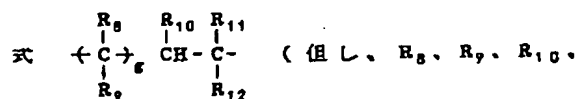
で示されるものが好適である。

本発明に使用するこれらのアルケニル基含有ポリエーテルは、公知の方法によって容易に製造することができる。例えば、市販のポリエーテルの

該価数が6を越えると本発明の硬化性組成物を硬化させたときゴム弾性を付与出来ないの一般に好ましくない。

また一般式(II)中の R_7 は前記一般式(I)の R_1 と同様に直鎖状又は分岐状の炭素原子数1～6好ましくは2～4のアルキル基であり、該アルキル基は、 s が2以上のとき異種のアルキル基であってもよい。従って $-\text{O}-\text{R}_7-$ を単位とするポリエーテル鎖は、 s が2以上のときはランダム重合形態及びブロック重合形態をもとりうる。

更にまた一般式(II)中、Eは、



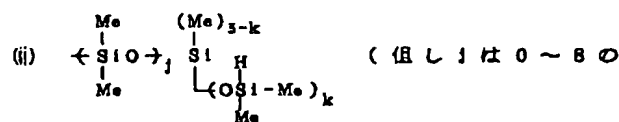
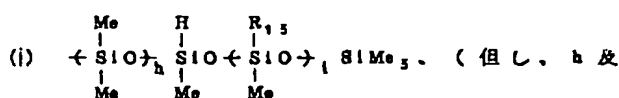
R_{11} 、及び R_{12} は同種又は異種の炭素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基で、 s は1～10の整数である)で示される同種又は異種のアルケニル基である。上記式中、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} は前記一般式(I)中、Bで表示する式の R_2 ～ R_6 と同様に同種又は異種の炭素原子又は炭素

原子数1～10好ましくは1～4のアルキル基が選ばれる。

更にまた一般式(Ⅲ)中、 a は1～30の好ましくは1～10の整数が、また b は2～6好ましくは2～3の整数が好ましく選ばれる。

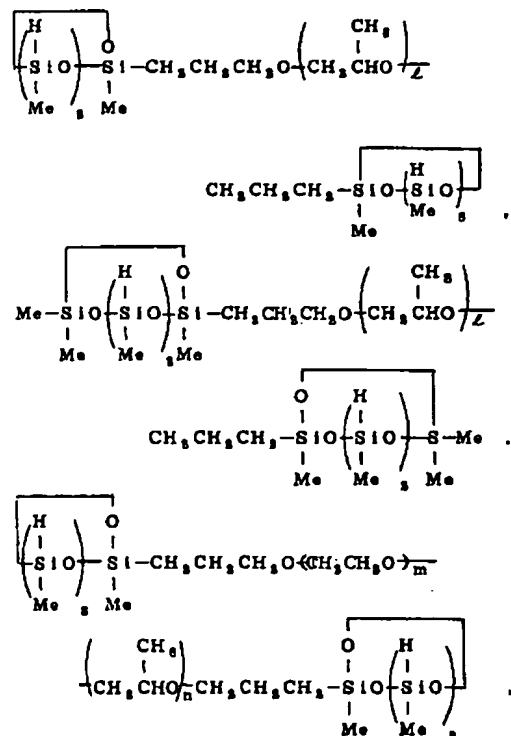
更にまた上記一般式(Ⅲ)中 G は下記の(i)～(Ⅳ)に示す同種又は異種のシロキサン基である。

即ち、



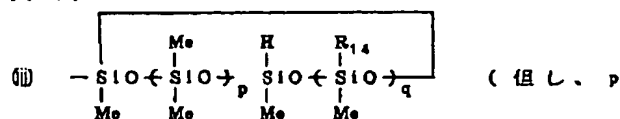
整数で、 k は1～3の整数で $j + k = 1 \sim 9$

のを更に具体的に示せば、



であり、 Me はメチル基である)

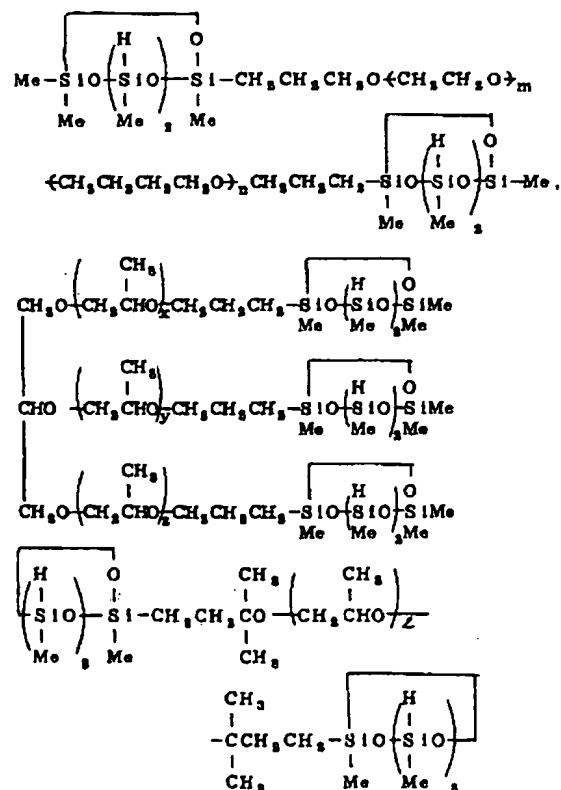
又は、

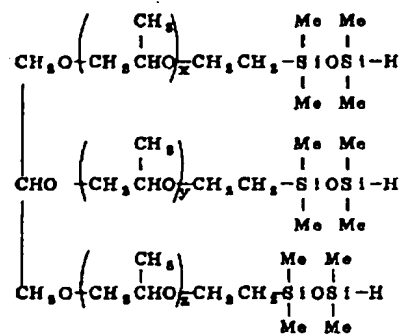
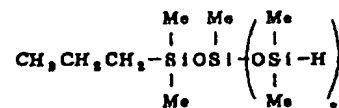
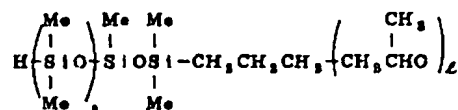
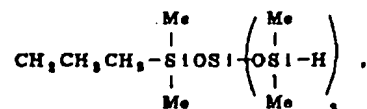
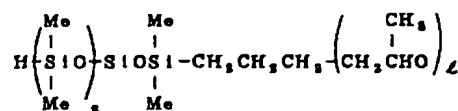
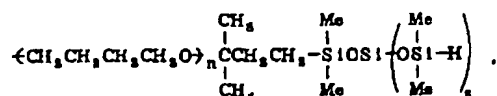
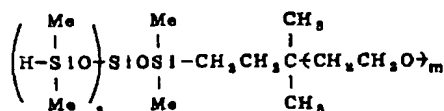
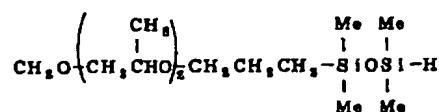
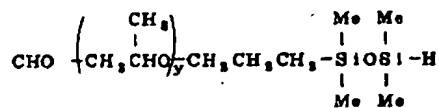
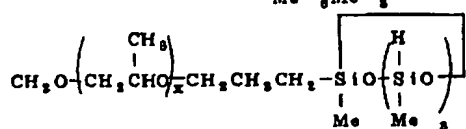
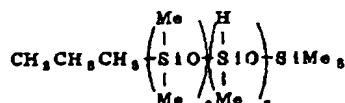
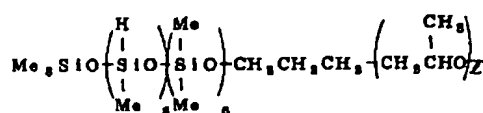
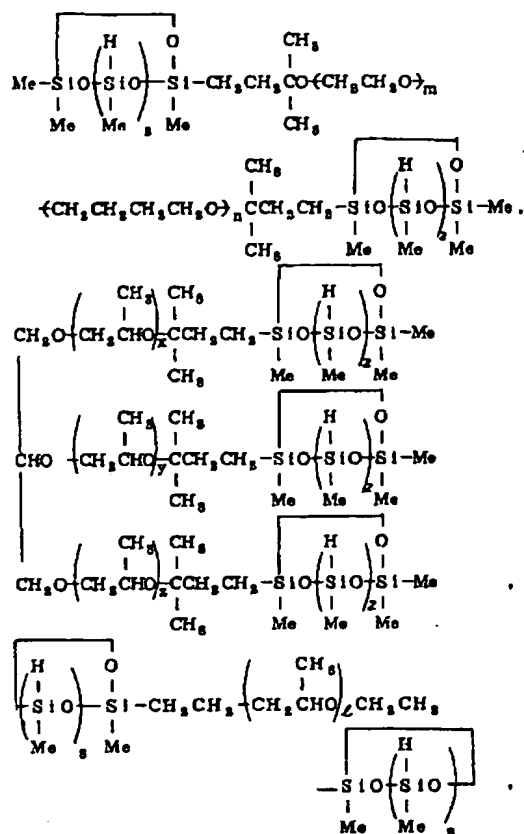


である。特に上記(Ⅳ)で示されるシロキサン基は本発明の硬化性組成物を歯科用印象材として使用するとき最もすぐれた効果を発揮する。

本発明の硬化性組成物を特に歯科用印象材に使用するときには生体刺激性、揮発性の問題をさけるのが好ましく、この理由を考慮すれば上記シロキサン置換ポリエーテルは分子量を400以上とすることが好ましく、また液体として取扱いのために分子量を25,000以下とすることが好ましい。

かかるSi-H基含有ポリエーテルの代表的なも



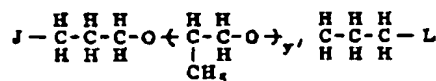


(ℓ は $3 \sim 60$ で m, n, x, y, z は 1 以上の
整数で、 $m+n=3 \sim 60$ 、 $x+y+z=3 \sim 90$
である。)

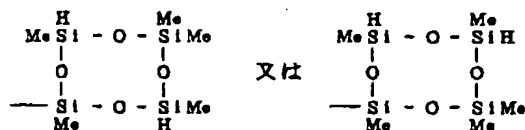
等が挙げられる。

なお、以上の Si-H 基含有ポリエーテルは末端を 2 つ及び 3 つ有するポリエーテル鎖に Si-H 基を 1 個以上有するポリオルガノシロキサン残基を結合したものを示したが、本発明においてはこれらのものに限定されるものではなく、末端を 4 つ以上有するポリエーテル鎖に Si-H 基を 1 個以上有するポリオルガノシロキサン残基を結合したのも同様に使用可能である。また、Si-H 基含有ポリエーテルは、1 種または 2 種以上を組み合わせで使用することも可能である。

特に工業的な製法の容易さや取扱い易さの面を考慮すれば、上記 Si-H 基含有ポリエーテルのうち、特に一般式、



(但し、 n' は3～50の整数であり、J及びLは同種又は異種の



(但しMeはメチル基である)である]

で示されるSi-H基含有ポリエーテルは好適である。

本発明の硬化性組成物において、前記Si-H基含有ポリエーテルは、アルケニル基含有ポリエーテルとの相溶性が極めて良いため均質な硬化体を得ることができると共に、ポリエーテル鎖の末端にSi-H基を1個以上有するポリオルガノシロキサン残基が結合し、ポリエーテル残基としてほとんど存在しないため、該ポリエーテル残基による可塑化作用がなく、寸法再現性の良好な硬化体を得ることができる。このSi-H基含有ポリエーテルは、公知の方法によって容易に製造することが

剤と接触させることにより白金系触媒を吸着除去する手段も可能である。

本発明の硬化性組成物を構成する第3の成分は触媒成分である。該触媒成分は白金、塩化白金酸及び白金錯体よりなる群から選ばれた少なくとも1種が使用出来る。これらの触媒成分は広く使用される公知な化合物であり、本発明においても特に限定されず公知のものから適宜選択して使用出来る。一般にはヒドロシリル化反応用の触媒として公知のものが使用出来る。上記白金錯体として特に好適に使用される代表的なものを例示すれば、例えば、白金とオレフィンとの錯体、塩化白金酸とビニル基含有ポリシロキサンとの反応から得られる錯体、白金-リン錯体などが挙げられる。

本発明の硬化性組成物は前記のアルケニル基含有ポリエーテル、Si-H基含有ポリエーテル及び触媒を適宜配合すればよく、添加順序、添加方法等に制限されるものではない。一般に好適に利用される組成比の代表的なものを例示すると、Si-H基含有ポリエーテル中のSi-H基の量が該

である。すなわち、前述のアルケニル基含有ポリエーテルと、Si-H基を2個以上有するポリオルガノシロキサンとを、アルケニル基に対するポリオルガノシロキサン分子のモル比が1以上となる割合で塩化白金酸等の白金系触媒の存在下に反応させることにより得られる。なお、本発明において、Si-H基含有ポリエーテルは、製造時の反応が完全ではなく、未反応のアルケニル基を含有した生成物が一部残存する場合でも該アルケニル基は硬化性組成物中で架橋基として作用するため、問題なく使用できる。前記した方法によって得られたSi-H基含有ポリエーテルは、白金系触媒を含有しているため保存安定性が悪く、長期にわたり保存する場合、Si-H基が分解、反応し増粘やゲル化などの問題が生じることがある。この問題を解決するためには、該Si-H基含有ポリエーテルを炭酸水素ナトリウムなどの固体塩基性物質と接触させ、白金系触媒を中和、分解して除去するという精製処理を施せばよい。あるいはまた、該Si-H基含有ポリエーテルをシリカゲル等の吸着

アルケニル基の総量に対して0.5～10モル倍となる割合で存在するようにSi-H基含有ポリエーテルとアルケニル基含有ポリエーテルとの割合を決定される。上記Si-H基の割合が0.5モル倍未満の場合はアルケニル基が過剰となるため、硬化後に未反応アルケニル基を有する未架橋のポリエーテル鎖が多量に残り、得られる硬化体の寸法再現性が低下する。また、該割合が10モル倍を超える場合にも、得られる硬化体の寸法再現性が著しく低下し、本発明の目的を達成することができない。上記したSi-H基の割合は特に0.8～5モル倍、更に0.9～2倍モルが塗料用印像材のように高い寸法再現性を要求される用途において特に好ましい。

本発明において、Si-H基含有ポリエーテル中のSi-H基の量は公知の方法によつて測定することができる。例えば、試料をイソプロピルアルコールに溶解し、次いでこれに水酸化カリウムを添加して発生する水素ガスを

算出すればよい。また、硬化性組成物中のアルケニル基の量も公知の方法によつて測定することができる。例えばJ I S K 1 5 5 7 の絶不飽和度の測定法に準じて測定するのが一般的である。また、上記Si-H基の量及びアルケニル基の量は、アルケニル基含有ポリエーテル及びSi-H基含有ポリエーテルの製造原料の構造から導かれる理論上の平均組成式より算出してもよい。

また、本発明の硬化性組成物中において、
~~触媒である白金系錯体中の白金原子が、アルケニル基含有ポリエーテルとSi-H基含有ポリエーテルとの合計量に対して0.1~1000 ppm となる割合で存在しなければならない。~~
触媒である白金系錯体中の白金原子が、アルケニル基含有ポリエーテルとSi-H基含有ポリエーテルとの合計量に対して0.1~1000 ppm となる割合で存在しなければならない。
上記白金原子の割合が0.1 ppm 未満の場合は、硬化反応が殆んど進行しない。また、該割合が上記0.1 ppm 値を越えても多量に加えた効果は得られないからである。

本発明の硬化性組成物に、硬化前の作業性を向上するため、もしくは硬化後の諸物性を

一般にはアルケニル基含有ポリエーテル及びSi-H基含有ポリエーテルの合計量100重量部に対して500重量部以下の範囲とすることがよい。また、本発明の硬化性組成物において、アルケニル基の量に対してSi-H基の水素の量が比較的多い場合は、硬化時に副生物として水素ガスを発生することがある。このような場合、該水素ガスにより、得られる硬化体の表面状態が荒れることを防止するため、水素吸収剤としてパラジウム、白金、ニッケル、マグネシウム、亜鉛等の金属粉末またはそれらを担体に担持したものを添加することが好ましい。かかる水素吸収剤の添加量は金属原子に換算して0.1~100 ppm となる割合で硬化性組成物中に存在させればよい。

本発明の硬化性組成物においては、得られる硬化体の物性を著しく低下しない範囲で更に他の添加剤を添加してもよい。かかる添加剤としては、可塑剤、顔料、酸化防止剤、増

向上させるために、公知の無機及び有機質の充填剤を添加してもよい。かかる無機質の充填剤としては、フュームドシリカ、粉砕シリカ、けいそう土、石英粉末、ガラス繊維、カーボンブラック、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ、マグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛等が例示される。また、有機質の充填剤としては、粉砕ポリマー、粉末ポリマー等が例示される。ただし、Si-H基含有ポリエーテルのSi-H基はアルカリ性雰囲気下で脱水素縮合反応を起こすため、マグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等のアルカリ性を呈する充填剤をSi-H基含有ポリエーテルに予め加えておくことはひかえるべきである。上記した無機質の充填剤はそのまま用いてもよく、表面をシランカップリング剤等で処理して用いてもよい。また、充填剤の添加量は特に限定されるものでなく、得られる硬化体の諸物性を著しく低下させない範囲で使用すればよい。

形剤、接着付与剤等が挙げられる。

本発明の硬化性組成物は、室温または加熱状態で硬化する。従つて、本発明の硬化性組成物のうち室温で硬化するものは、アルケニル基含有ポリエーテルと白金系錯体との混合物を1つの梱包体とし、これとSi-H基含有ポリエーテルまたは該Si-H基含有ポリエーテルとアルケニル基含有ポリエーテルとの混合物をもう1つの梱包体とする、いわゆる2液型で貯蔵し、使用時に両者を適量ずつ取り出し混合して用いることが望ましい。また、硬化性組成物が加熱状態で硬化するものは、上記と同様の2液型でもよいし、白金系錯体として加熱時のみ作用する触媒、例えば白金-リン錯体などの白金系錯体を選択し、3成分をあらかじめ混合して貯蔵する、いわゆる1液型でもよい。この時の加熱温度はポリエーテルの耐久性を考慮すると150℃以下とすることが望ましい。

(発明の作用及び効果)

本発明により与えられる硬化性組成物は、優れた深部硬化性を有し、その硬化体は親水性を有すると共に良好な寸法再現性及び寸法安定性を有する。すなわち、本発明の硬化性組成物は、触媒の作用によつて硬化反応が進行するため、浅部深部にかかわらず均一に硬化する。また、該組成物はポリエーテル鎖を主体とするものであるから、その硬化体は親水性を有している。更に該硬化性組成物中のポリエーテルはすべての末端にアルケニル基ないしはSi-H基を有しているため、両基のモル数を調節することにより、硬化体中で可塑剤として作用するポリエーテル鎖を極めて少なくでき、そのためこの硬化体は表面が粘着性を帯びず、しかも塑性変形を起こしにくいという優れた寸法再現性を有する。そして、硬化反応はSi-H基のアルケニル基への付加反応であるから、速やかに硬化が終了し、脱離成分を発生することがないため、経時的な寸法安定性は良好である。

れ以上になるほど親水性が低いことを示す。

(2) 寸法再現性

直径13mm、高さ20mmの円柱形の硬化

以上の特徴を有する本発明の硬化性組成物は、広範囲にわたる分野への利用が可能であるが、特に歯科用印象材としての用途に有用である。また、親水性等に起因する優れた生体親和性により、歯科用印象材の用途のみでなく、矯正適合試験用材料(フィットチェッカー)、粘膜調整材等の用途にも有用である。

〔実施例〕

本発明を更に具体的に説明するため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例において、硬化体の親水性及び寸法再現性は下記の方法で測定したものである。

(1) 親水性

温度23℃、湿度50%に調節された室内において、硬化体の平滑な面に純水を10μL滴下し、15分後に接触角測定器によって水との接触角を測定する。この値が0°に近いほど親水性が高く、90°に近いほどもしくはそ

体を試料片とし、これに高さ方向に12%^(以下)の圧縮歪を30秒間加え、荷重を除去してから1分後の高さをhmmとする。このhの値より下式によつて永久歪値が与えられる。

$$\text{永久歪} = \frac{20 - h}{20} \times 100 (\%)$$

この値が小さいほど寸法再現性が優れており、この値が大きいほど塑性変形が激しいことを示す。

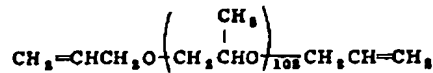
また、実施例及び比較例において、(Si-H基含有ポリエーテル中のSi-H基の量) / (硬化性組成物中のアルケニル基の総量) のモル比はSi-H / AL比と略記し、アルケニル基含有ポリエーテルとSi-H基含有ポリエーテルとの合計量に対する白金系錯体中の白金原子の割合をCpと略記する。

また、以下の実施例において、アルケニル基含有ポリエーテル及びSi-H基含有ポリエーテルの平均式とは、該ポリエーテルの原料の構造とその組成及び化学的分析法(アルケ

ニル基量及びSi-H基量の定量、液体クロマトグラフィーによる分子量及び分子量分布の測定、赤外分光分析、核磁気共鳴スペクトルなどから導かれた構造式であり、該ポリエーテルの平均化された構造を示す式である。

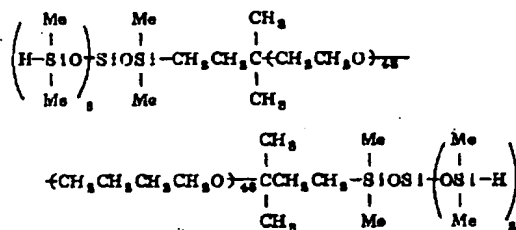
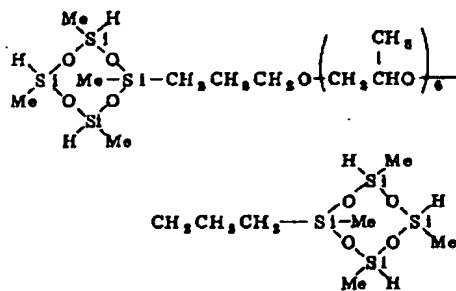
実施例 1

平均式



で示されるアルケニル基含有ポリエーテル95部(以下、特記しない限り重量部を表わす)。

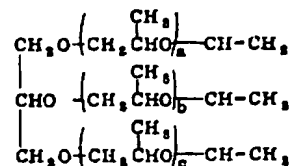
平均式



で示されるSi-H基含有ポリエーテル56部(Si-H/AL比=1.0)及びフニームドシリカ10部を混合し、ペーストを調製した。次いで実施例1で用いた白金系錯体を0.1部(Cpt=340ppm)加えて混合した結果、室温において6分後にゴム弾性を有する硬化体が得られた。この硬化体の水との接触角は31°、永久歪は0.25%であつた。

実施例 3

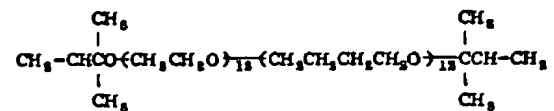
平均式



で示されるSi-H基含有ポリエーテル5部(Si-H/AL比=1.0)及び石英粉末100部を混合し、ペーストを調製する。ここに塩化(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金酸とビニル基含有ポリシロキサンとから得た白金錯体(白金原子を34重量%含有する。)を0.12部(Cpt=400ppm)加え、混合した所、室温において5分後にゴム弾性を有する硬化体が得られた。この硬化体の水との接触角は53°、永久歪は0.35%であつた。

実施例 2

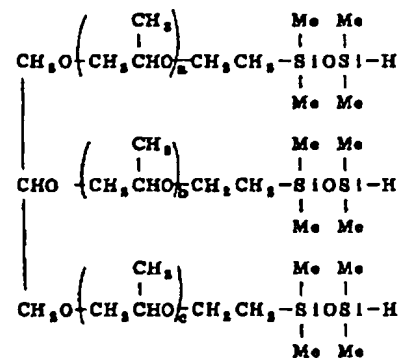
平均式



で示されるアルケニル基含有ポリエーテル44部、平均式

(ただし、a, b, cは0以上の整数、かつa+b+c=66)

で示されるアルケニル基含有ポリエーテル48部、平均式



(ただし、a, b, cは上記と同じ)

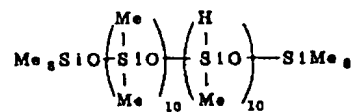
で示されるSi-H基含有ポリエーテル52部(Si-H/AL比=1.0)及びケイソウ土25部を混合し、ペーストを調製した。次いで、PtCl₂(C₂H₅)₂で示される白金錯体を0.05部(Cpt=300ppm)加え、混合した結果、室温において7分後にゴム弾性を

有する硬化体が得られた。この硬化体の水との接触角は 49° 、永久歪は0.37%であった。

実施例 4

実施例1で用いたアルケニル基含有ポリエーテルとSi-H基含有ポリエーテルをそれぞれ45部と5部、石英粉末49.98部及び酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（以下、BHTと称す）0.02部を混合してペーストを調製した。一方、上記アルケニル基含有ポリエーテルを50部、実施例1で用いた白金系錯体を0.12部、炭酸カルシウム49.72部、BHT0.02部、パラジウム0.5%担持アルミナ0.01部、赤色顔料0.01部を混合し、触媒ペーストを調製した。これらのペーストを1箇月間室温下で保存した後、両ペーストを等量ずつ（Si-H/AL比=1.0, Cpt=400ppm）取り出して練和した結果、室温において5分後にゴム弾性を有する硬化体が得られた。この

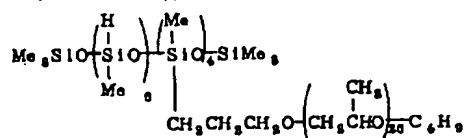
で示されるビニル基末端封鎖ポリシロキサン100部、平均式



で示されるSi-H基含有ポリシロキサンを1部（Si-H/AL比=1.0）及び石英粉末100部を混合しペーストを調製した。次いで、実施例1で用いた白金系錯体を0.05部（Cpt=168ppm）加え混合した結果、室温において5分後にゴム弾性を有する硬化体が得られた。この硬化体の水との接触角は 73° 、永久歪は0.40%であった。

比較例 2

実施例1と同様のアルケニル基含有ポリエーテル91.5部と平均式

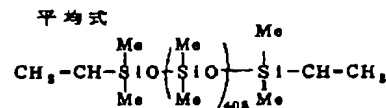


硬化体の水との接触角は 54° 、永久歪は0.30%であった。

実施例 5

実施例1で用いたアルケニル基含有ポリエーテル及びSi-H基含有ポリエーテルをそれぞれ95部及び5部（Si-H/AL比=1.0）、ナトラキス（トリフェニルホスファイト）白金0.01部（Cpt=15.7ppm）、石英粉末97.96部、ヒュームドシリカ2部、BHT0.02部、パラジウム0.1%担持ゼオライト0.01部を混合し、ペーストを調製した。このペーストを1箇月間室温下で保存した後、 120°C において1時間処理した結果、ゴム弾性を有する硬化体が得られた。得られた硬化体の水との接触角は 50° 、永久歪は0.15%であった。

比較例 1



で示されるポリエーテル変性Si-H基含有ポリシロキサン8.5部（Si-H/AL比=1.0）及び石英粉末100部を混合しペーストを調製した。次いで、実施例1と同様の白金系錯体を0.12部（Cpt=400ppm）加え混合した結果、室温において5分後にゴム弾性を有しかつ表面に粘着性を有する硬化体が得られた。この硬化性の永久歪は5.60%であった。

比較例 3

実施例1と同様のアルケニル基含有ポリエーテルを98部と1,3,5,7-テトラメチルシクロアトラシロキサン2部（Si-H/AL比=1.0）及び石英粉末100部を混合し、ペーストを調製した。このペーストを1箇月間室温下で保存した後、実施例1で用いた白金系錯体を0.12部（Cpt=400ppm）加え混合した結果、保存中に1,3,5,7-テトラメチルシクロアトラシロキサンが揮発していたため、増粘したのみで硬化体は得られなかつ

た。

実施例 6 ~ 31, 比較例 4 ~ 9

第 1 表に示す種類のアルケニル基含有ポリエーテル及び Si-H 基含有ポリエーテルと実施例 1 と同様の白金錯体とを Si-H/AL 比及び Cpt が第 1 表に示す値となるように混合し、室温における硬化時間、得られた硬化体の水との接触角、及び永久歪を測定した。その結果を第 1 表に併せて示す。尚第 1 表中に表示した x , y 及び z は 1 以上の整数で、 x^1, y^1, z^1, x^2, y^2 及び z^2 は 0 以上の整数で、 x^1+x^2, y^1+y^2 及び z^1+z^2 は 1 以上で、 r^1, r^2, r^3, r^4, r^5 及び r^6 は 1 以上の整数である。

第 1 表

| | アルケニル基含有ポリエーテル | Si-H 基含有ポリエーテル | Si-H /AL 比 | Cpt (ppm) | 硬化 時間 (分) | 水との 接触角 (°) | 永久歪 (%) |
|-------|---|---|------------------|--------------|-----------------|-------------------|------------|
| 実施例 6 | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}\left(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CHO}}}\right)_x\text{CH}_2\text{O}$ $\left(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CHO}}}\right)_y\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | $\text{Me}-\text{Si}\left(\text{O}\overset{\text{H}}{\underset{\text{Me}}{ }}\right)_2-\text{Si}\left(\text{O}\overset{\text{H}}{\underset{\text{Me}}{ }}\right)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\left(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CHO}}}\right)_z$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}\left(\text{O}\overset{\text{H}}{\underset{\text{Me}}{ }}\right)_2-\text{Si}-\text{Me}$ | 1.0 | 400 | 5 | 53 | 0.30 |
| 実施例 7 | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_y\left(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CHO}}}\right)_z$ $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | $\left(\text{H}-\text{Si}\left(\text{O}\overset{\text{H}}{\underset{\text{Me}}{ }}\right)-\text{Si}\left(\text{O}\overset{\text{H}}{\underset{\text{Me}}{ }}\right)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_x\right)_n$ $\left(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CHO}}}\right)_y\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}\left(\text{O}\overset{\text{H}}{\underset{\text{Me}}{ }}\right)_2-\text{Si}\left(\text{O}\overset{\text{H}}{\underset{\text{Me}}{ }}\right)-\text{Me}$ | 1.0 | 400 | 5 | 22 | 0.35 |

| | アルケニル基含有ポリエーテル | Si-H基含有ポリエーテル | Si-H /A L 比 | Cpt (ppm) | 硬化 時間 (分) | 水との 接触角 (°) | 永久歪 (%) |
|-------|---|------------------------------|-------------------|--------------|-----------------|-------------------|------------|
| 実施例 8 | $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}$ $\langle \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \rangle_{15} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ | | 1.0 | 400 | 5.5 | 31 | 0.25 |
| 実施例 9 | $\text{CH}_3-\text{CHO}(\text{CH}_2\text{CHO})_{11}\text{CH}_2\text{O}$ $(\text{CH}_2\text{CHO})_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ | <p>$x+y+z=17$</p> | 1.0 | 200 | 7.5 | 54 | 0.15 |

| | アルケニル基含有ポリエーテル | Si-H基含有ポリエーテル | Si-H /A L 比 | Cpt (ppm) | 硬化 時間 (分) | 水との 接触角 (°) | 永久歪 (%) |
|--------|--|---------------|-------------------|--------------|-----------------|-------------------|------------|
| 実施例 10 | $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{CH}_2\text{CHO})_{11}\text{CH}_2\text{O}$ $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{CH}_2\text{CHO})_{11}\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ | | 1.0 | 500 | 4.5 | 53 | 0.15 |
| 実施例 11 | $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_{10}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ | | 0.7 | 400 | 6.5 | 50 | 0.20 |
| 実施例 12 | $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_{10}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10})\text{CH}_2\text{O}$ $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_{10}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10})\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ | | 0.8 | 400 | 6 | 42 | 0.15 |

| | アルケニル基含有ポリエーテル | Si-H基含有ポリエーテル | Si-H /A L 比 | Cp t (ppm) | 硬化 時間 (分) | 水との 接触角 (°) | 永久歪 (%) |
|--------|---|---------------|-------------------|---------------|-----------------|-------------------|------------|
| 実施例 13 | $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | | 0.8 | 400 | 8 | 59 | 0.20 |
| 実施例 14 | $\text{CH}_3-\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ $(\text{CH}_2\text{CHO})_{11}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | | 0.9 | 400 | 5.5 | 52 | 0.30 |
| 実施例 15 | $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x1}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x2}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CHO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{y1}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{y2}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{z1}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{z2}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $x1+y1+z1=20, x2+y2+z2=20$ | | 0.9 | 400 | 5 | 52 | 0.30 |

| | アルケニル基含有ポリエーテル | Si-H基含有ポリエーテル | Si-H /A L 比 | Cp t (ppm) | 硬化 時間 (分) | 水との 接触角 (°) | 永久歪 (%) |
|--------|--|---------------|-------------------|---------------|-----------------|-------------------|------------|
| 実施例 16 | $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_x\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CHO}(\text{CH}_2\text{CHO})_y\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CHO})_z\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $x+y+z=51$ | | 1.2 | 400 | 5 | 50 | 0.20 |
| 実施例 17 | $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x1}(\text{CH}_2\text{CHO})_{x2}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CHO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{y1}(\text{CH}_2\text{CHO})_{y2}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{z1}(\text{CH}_2\text{CHO})_{z2}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $x1+y1+z1=80, x2+y2+z2=20$ | | 1.5 | 400 | 4.5 | 20 | 0.35 |

| | アルケル基含有ポリエーテル | Si-H基含有ポリエーテル | Si-H /A L 比 | Cpt (ppm) | 硬化 時間 (分) | 水との 接触角 (°) | 水久通 (%) |
|--------|---|--|-------------------|--------------|-----------------|-------------------|------------|
| 実施例 18 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_x-\text{CCH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO}-(\text{CH}_2\text{CHO})_y-\text{CCH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_z-\text{CCH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $x+y+z=17$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_x-\text{CCH}_2\text{CH}_2-\text{SiO}-(\text{SiO})_2-\text{Si}-\text{Me} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ \\ \text{CHO}-(\text{CH}_2\text{CHO})_y-\text{CCH}_2\text{CH}_2-\text{SiO}-(\text{SiO})_2-\text{Si}-\text{Me} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_z-\text{CCH}_2\text{CH}_2-\text{SiO}-(\text{SiO})_2-\text{Si}-\text{Me} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ $x+y+z=10$ | 2.0 | 400 | 3 | 51 | 0.30 |
| 実施例 19 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_x-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO}-(\text{CH}_2\text{CHO})_y-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_z-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $x+y+z=66$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_x-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiO}-(\text{SiO})_2-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ \\ \text{CHO}-(\text{CH}_2\text{CHO})_y-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiO}-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_z-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiO}-\text{Si}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ $x+y+z=17$ | 2.0 | 400 | 3 | 51 | 0.35 |

| | アルケニル基含有ポリエーテル | Si-H基含有ポリエーテル | Si-H / Al 比 | Cpt (ppm) | 硬化 時間 (分) | 水との 混和性 (%) | 水久遠 性 (%) |
|--------|--|---|----------------------|--------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| 実施例 20 | $C_2H_5C \begin{cases} CH_2O-(CH_2\overset{\overset{CH_3}{ }}{CHO})_xCH_2CH=CH_2 \\ CH_2O-(CH_2\overset{\overset{CH_3}{ }}{CHO})_yCH_2CH=CH_2 \\ CH_2O-(CH_2\overset{\overset{CH_3}{ }}{CHO})_zCH_2CH=CH_2 \end{cases}$ $x+y+z=66$ | $Me_3SiO-(\overset{\overset{H}{ }}{SiO}-\overset{\overset{Me}{ }}{SiO})-CH_2CH_2CH_2-(CH_2\overset{\overset{CH_3}{ }}{CHO})_6$ $CH_2CH_2CH_2-(\overset{\overset{Me}{ }}{SiO}-\overset{\overset{H}{ }}{SiO})-SiMe_3$ | 3.0 | 400 | 3.5 | 52 | 0.25 |
| 実施例 21 | $CH_3-CHCH_2O-(CH_2\overset{\overset{CH_3}{ }}{CHO})_{10}$ $\{CH_2CH_2CH_2CH_2O\}_{10}CH_2CH=CH_2$ | $CH_3O-(CH_2\overset{\overset{CH_3}{ }}{CHO})_xCH_2CH_2-SiO-Si-H$ $ \quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $ \quad \quad \quad Me \quad Me$ $ \quad \quad \quad Me \quad Me$ $CHO-(CH_2\overset{\overset{CH_3}{ }}{CHO})_yCH_2CH_2-SiO-Si-H$ $ \quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $ \quad \quad \quad Me \quad Me$ $ \quad \quad \quad Me \quad Me$ $CH_3O-(CH_2\overset{\overset{CH_3}{ }}{CHO})_zCH_2CH_2-SiO-Si-H$ $ \quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $ \quad \quad \quad Me \quad Me$ $ \quad \quad \quad Me \quad Me$ $x+y+z=6$ | 1.0 | 80 | 17 | 60 | 0.25 |

| | アルケニル基含有ポリエーテル | Si-H基含有ポリエーテル | Si-H/AL比 | C _{pt} (ppm) | 硬化時間(分) | 水との接触角(°) | 永久歪(%) |
|-------|----------------|--|----------|-----------------------|---------|-----------|--------|
| 実施例30 | 実施例1と同様 | $ \begin{array}{c} \text{Me Me} \quad \left(\text{CH}_3 \right) \quad \text{Me Me} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H-Si-O-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCHCH}_2- \text{---} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{---} \left(\text{CH}_2\text{CHO} \right)_4 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si-O-Si-H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{Me Me} \quad \left(\text{CH}_3 \right) \quad \text{Me Me} \\ \\ \text{Me Me} \quad \left(\text{CH}_3 \right) \quad \text{Me Me} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H-Si-O-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCHCH}_2- \text{---} \text{OCH}_2\text{CHCHCHCH}_2\text{O-} \left(\text{CH}_2\text{CHO} \right)_5 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si-O-Si-H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{Me Me} \quad \left(\text{CH}_3 \right) \quad \text{Me Me} \\ \\ \text{Me Me} \quad \left(\text{CH}_3 \right) \quad \text{Me Me} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H-Si-O-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCHCH}_2- \text{---} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{---} \left(\text{CH}_2\text{CHO} \right)_3 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si-O-Si-H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{Me Me} \quad \left(\text{CH}_3 \right) \quad \text{Me Me} \end{array} $ $r^1 + r^2 + r^3 + r^4 + r^5 = 120$ | 1.0 | 300 | 6 | 54 | 0.30 |
| 実施例31 | 実施例1と同様 | $ \begin{array}{c} \text{Me Me} \quad \left(\text{CH}_3 \right) \quad \text{Me Me} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H-Si-O-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCHCH}_2- \text{---} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{---} \left(\text{CH}_2\text{CHO} \right)_5 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si-O-Si-H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{Me Me} \quad \left(\text{CH}_3 \right) \quad \text{Me Me} \\ \\ \text{Me Me} \quad \left(\text{CH}_3 \right) \quad \text{Me Me} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H-Si-O-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCHCH}_2- \text{---} \text{OCH}_2\text{CHCHCHCH}_2\text{O-} \left(\text{CH}_2\text{CHO} \right)_4 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si-O-Si-H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{Me Me} \quad \left(\text{CH}_3 \right) \quad \text{Me Me} \\ \\ \text{Me Me} \quad \left(\text{CH}_3 \right) \quad \text{Me Me} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H-Si-O-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCHCH}_2- \text{---} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{---} \left(\text{CH}_2\text{CHO} \right)_4 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si-O-Si-H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{Me Me} \quad \left(\text{CH}_3 \right) \quad \text{Me Me} \end{array} $ | 1.0 | 300 | 6 | 54 | 0.35 |

実施例32

実施例5のテトラキス(トリフェニルホスファイト)白金0.01部のかわりに、白金黒0.08部(C_{pt}=800ppm)を用いて、ペーストを調製した。

このペーストを120℃において3時間処理した結果、ゴム弾性を有する硬化体が得られた。得られた硬化体の水との接触角は50°、永久歪は0.20%であった。

実施例33

実施例1の白金錯体0.12部のかわりに、塩化白金酸0.16部(C_{pt}=600ppm)を用い、混合した所、室温において24時間後にゴム弾性を有する硬化体が得られた。この硬化体の水との接触角は53°、永久歪は0.35%であった。

実施例34～38

4A, 6B, 31

実施例1～3(対応実施例)で使用了アルケニル基含有ポリエーテル、Si-H基含有ポリエーテル及び白金触媒を夫々用いて下記の硬化性組成物よりなる印象材を構成した。

| | | |
|-------|--|-------|
| Aペースト | ・アルケニル基含有ポリエーテル | 50部 |
| | ・白金触媒 (Aペースト及びBペーストを合計した時のC _{pt} 値が第2表に示す値となる量) | |
| | ・炭酸カルシウム | 50部 |
| | ・BHT | 0.02部 |
| Bペースト | ・パラジウム担持(0.5%)アルミナ | 0.01部 |
| | ・赤色顔料 | 0.01部 |
| | ・アルケニル基含有ポリエーテル ・Si-H基含有ポリエーテル (但し、Aペースト及びBペーストの合計Si-H/AL比が第2表に示す値となる割合) | 合計50部 |
| | ・石英粉末 | 50部 |
| | ・BHT | 0.02部 |

上記印象材のAペーストとBペーストを等量ずつ取り出して練和し、硬化時間、水との接触角及

び永久歪を測定した。また、アメリカンデンタル
アソシエーション スペシフィケーション
(American Dental Association Specification)
第 19 の測定法に従って圧縮歪及び寸法変化を測
定した。更に、前記の印象材を用いて口腔内印象
を得得し、印象面の状態を、発泡跡及び粘着性に
よって評価した。また、上記印象をもとにクラウ
ン（歯科用鑄造冠）を作成し、その適合性によ
って精度を評価した。

発泡跡、粘着性及び精度は下記の基準によ
って評価した。

(1) 発泡跡

- A … 全く存在しない
- B … わずかに存在する
- C … 多数存在する

(2) 粘着性

- A … 全くない
- B … ややある
- C … 強く粘着する

(3) 精 度

- A … クラウンがよく適合した
- B … クラウンがわずかに適合しなかった
- C … クラウンが全く適合しなかった

結果を第 2 表に示す。

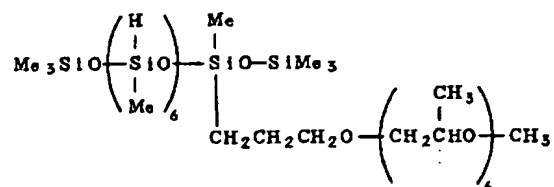
尚第 2 表に於ける対応実施例 No. は前記実施例
の No. を指すものである。

第 2 表

| 実施例 No. | 対 応 実施例 No. | SI-R/AL 比 | C _{pt} (ppm) | 硬化時間 (分) | 水との 接触角(°) | 永久歪 (%) | 圧縮歪 (%) | 寸法変化 (%) | 発泡跡 | 粘着性 | 精 度 |
|---------|----------------|--------------|--------------------------|-------------|---------------|------------|------------|-------------|-----|-----|-----|
| 34 | 1 | 1.0 | 200 | 4 | 53 | 0.40 | 5.60 | -0.05 | A | A | A |
| 35 | 2 | 1.0 | 170 | 5 | 32 | 0.35 | 8.55 | -0.05 | A | A | A |
| 36 | 3 | 1.0 | 500 | 4.5 | 50 | 0.30 | 3.10 | -0.05 | A | A | A |
| 37 | 4 | 1.1 | 150 | 6 | 51 | 0.45 | 5.50 | -0.05 | A | A | A |
| 38 | 6 | 1.1 | 150 | 5 | 49 | 0.50 | 4.70 | -0.05 | A | A | A |
| 39 | 7 | 1.0 | 250 | 5 | 21 | 0.55 | 5.15 | -0.05 | A | A | A |
| 40 | 8 | 1.0 | 200 | 5 | 29 | 0.40 | 3.75 | -0.05 | A | A | A |
| 41 | 9 | 0.9 | 150 | 5.5 | 53 | 0.55 | 4.20 | -0.05 | A | A | A |
| 42 | 10 | 1.0 | 160 | 5.5 | 53 | 0.35 | 2.80 | -0.05 | A | A | A |
| 43 | 11 | 1.0 | 160 | 6 | 51 | 0.40 | 3.65 | -0.05 | A | A | A |
| 44 | 12 | 1.0 | 180 | 6 | 44 | 0.40 | 2.95 | -0.05 | A | A | A |
| 45 | 13 | 1.0 | 150 | 5.5 | 58 | 0.35 | 2.75 | -0.05 | A | A | A |
| 46 | 14 | 1.2 | 200 | 5 | 50 | 0.60 | 7.15 | -0.05 | A | A | A |
| 47 | 15 | 1.4 | 220 | 5 | 29 | 0.65 | 7.30 | -0.05 | A | A | A |
| 48 | 16 | 1.0 | 160 | 4.5 | 49 | 0.30 | 3.15 | -0.05 | A | A | A |
| 49 | 17 | 1.0 | 160 | 4 | 21 | 0.25 | 3.25 | -0.05 | A | A | A |
| 50 | 18 | 1.0 | 120 | 5 | 53 | 0.35 | 2.20 | -0.05 | A | A | A |
| 51 | 19 | 1.0 | 130 | 4.5 | 53 | 0.35 | 2.60 | -0.05 | A | A | A |
| 52 | 20 | 0.8 | 150 | 5 | 51 | 0.55 | 4.30 | -0.05 | A | A | A |
| 53 | 21 | 1.6 | 350 | 5.5 | 58 | 0.65 | 4.25 | -0.05 | A | A | A |
| 54 | 22 | 1.0 | 140 | 4 | 52 | 0.40 | 5.50 | -0.05 | A | A | A |
| 55 | 23 | 1.0 | 140 | 5 | 51 | 0.35 | 2.70 | -0.05 | A | A | A |
| 56 | 24 | 1.0 | 150 | 4.5 | 40 | 0.35 | 3.05 | -0.05 | A | A | A |
| 57 | 25 | 1.0 | 170 | 4 | 53 | 0.40 | 5.70 | -0.05 | A | A | A |
| 58 | 26 | 1.0 | 200 | 5 | 52 | 0.35 | 3.55 | -0.05 | A | A | A |
| 59 | 27 | 1.0 | 200 | 5.5 | 52 | 0.30 | 2.80 | -0.05 | A | A | A |
| 60 | 28 | 1.0 | 200 | 5.5 | 53 | 0.30 | 2.20 | -0.05 | A | A | A |
| 61 | 29 | 1.0 | 200 | 5 | 53 | 0.35 | 3.30 | -0.05 | A | A | A |
| 62 | 30 | 1.0 | 200 | 5 | 52 | 0.40 | 2.35 | -0.05 | A | A | A |
| 63 | 31 | 1.0 | 200 | 5.5 | 53 | 0.40 | 2.05 | -0.05 | A | A | A |

比較例 10

実施例 1 と同様のアルケニル基含有ポリエーテルを 45 部、平均式



で示されるポリエーテル変性 Si-H 基含有ポリシロキサン 5 部、石英粉末 49.98 部及び BHT 0.02 部を混合してペーストを調製した。このペーストと、実施例 4 で調製した触媒ペーストを等量ずつ (Si-H/AL 比 = 1.0、C_{pl} = 200 ppm) 取り出して練和した結果、室温において 7 分後にゴム弾性を有する硬化体を得られた。硬化体の水との接触角は 56°、永久歪は 2.15 %、圧縮歪は 15.25 %、寸法変化は 0.05 % であった。また、人体の口腔内印象を採得した結果、印象面には発泡跡が多数あり (評価 C)、粘着性を有していた (評価

C)。これをもとに作製したクラウンは、不適合 (評価 C) であった。

特許出願人 徳山曹達株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成5年(1993)6月29日

【公開番号】特開平1-138230
 【公開日】平成1年(1989)5月31日
 【年通号数】公開特許公報1-1383
 【出願番号】特願昭62-303017
 【国際特許分類第5版】

C08G 81/00 101
 NUT 7142-4J
 // A61K 6/08 G 7019-4C
 6/10 7019-4C

手続補正書

平成4年4月23日

特許庁長官 深沢 亘 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第303017号

2. 発明の名称

硬化性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 山口県徳山市御影町1番1号

名 称 徳山曹達株式会社

代表者 辻 薫

連絡先 東京都渋谷区渋谷3-3-1

徳山曹達株式会社 法務室

電話03-3499-8946

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

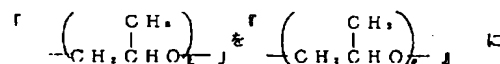
(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

(1) 明細書第6頁6行目の「上記(1)式中」を『上記(1)式中』に訂正する。

(2) 同頁8行目の「置換基を」を『置換基数を』に訂正する。

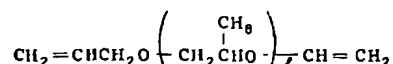
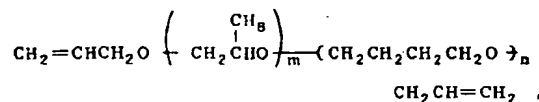
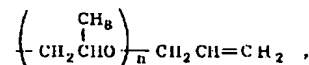
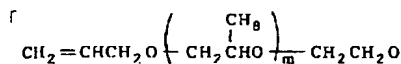
(3) 明細書第7頁下から7行目の「dは1~10」を『dは0~10』に訂正する。

(4) 明細書第8頁最下行式中の

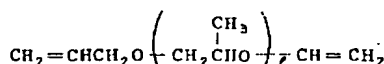
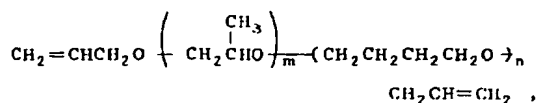
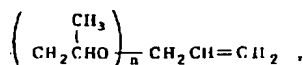
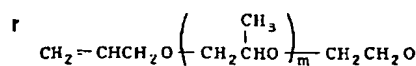


を訂正する。

(5) 明細書第15頁の



1 先、

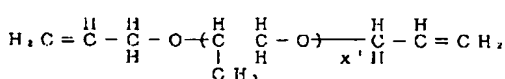


に訂正する。

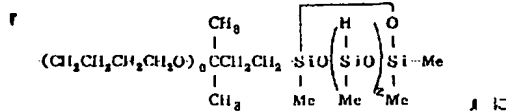
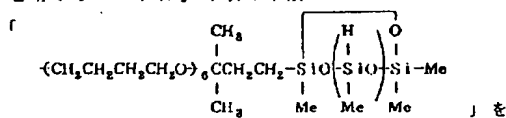
(6) 明細書第15頁下から3行目の「 $X'+X^2$, $Y'+Y^2$, $Z'+Z^2$ 」を「 $x'+x^2$, $y'+y^2$, $z'+z^2$ 」に訂正する。

(7) 同頁下から3～2行目の「 $X'+X^2+Y'+Y^2+Z'+Z^2$ 」を「 $x'+x^2+y'+y^2+z'+z^2$ 」に訂正する。

(8) 明細書第16頁下から6行目の

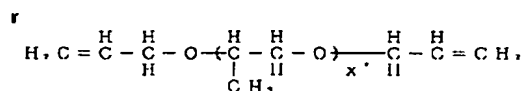
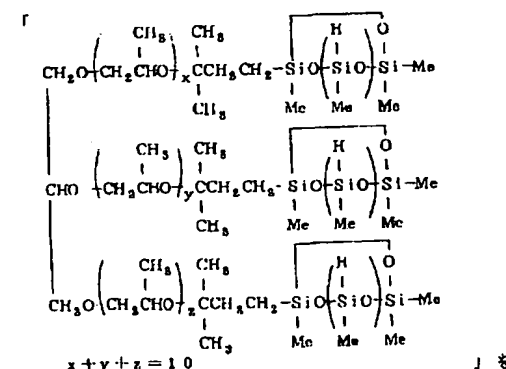


(19) 明細書第51頁表中実施例15の「Si-H基含有ポリエーテル」の項の下段の



訂正する。

(20) 明細書第53頁表中実施例18の「Si-H基含有ポリエーテル」の項の



に訂正する。

(9) 同頁下から5行目の「 x' 」を「 x^2 」に訂正する。

(10) 明細書第18頁8行目の「ポリエステル」を「ポリエーテル」に訂正する。

(11) 同頁下から5行目の「 $\cdots g$ は1～10の整数」を「 $\cdots g$ は0～10の整数」に訂正する。

(12) 明細書第26頁9～10行目の「末端を4つ以上有する」を「末端を4つ～6つ有する」に訂正する。

(13) 明細書第27頁下から8行目の「相溶性」を「相溶性」に訂正する。

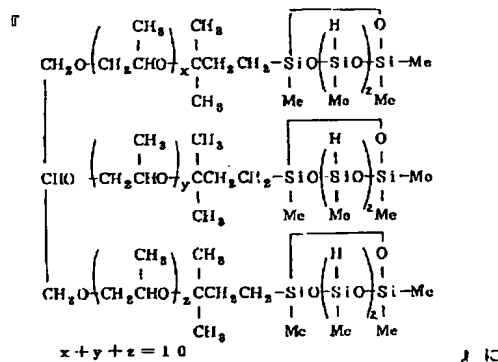
(14) 明細書第29頁最下行の「該」の後に「硬化性組成物中の」を挿入する。

(15) 明細書第32頁3行目の「フュームドシリカ」を「ヒュームドシリカ」に訂正する。

(16) 明細書第34頁5行目の「白金系錯体」を「触媒」に訂正する。

(17) 明細書第38頁下から6行目の「白金系錯体」を「触媒」に訂正する。

(18) 明細書第41頁4行目の「フュームド」を「ヒュームド」に訂正する。



訂正する。

(21) 明細書第59頁表中実施例31の「Si-H基含有ポリエーテル」の項の最下行の下に「 $r'+r^2+r^3+r^4+r^5=120$ 」を挿入する。

以上